

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 33 13 573 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 33 13 573.8  
㉑ Anmeldetag: 14. 4. 83  
㉒ Offenlegungstag: 20. 10. 83

㉓ Int. Cl. 3:  
**C 07 C 47/22**

C 07 C 45/35  
C 07 C 5/333  
C 07 C 11/06  
C 07 C 11/09  
C 07 C 57/055

DE 33 13 573 A 1

- ③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
14.04.82 US 368196 20.09.82 US 420077  
22.02.83 US 468524
- ⑦① Anmelder:  
The Halcon SD Group, Inc., 10016 New York, N.Y.,  
US
- ⑦④ Vertreter:  
Spott, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Puschmann, H.,  
Dipl.-Ing. (FH), Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:  
Khoobiari, Sargis, 07405 Kinnelon, N.J., US

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Aldehyds aus dem entsprechenden Alkan

Überführung von Alkanen, insbesondere Propan und Isobutan, in ungesättigte Aldehyde, insbesondere Acrolein und Methacrolein, in einem integrierten Zweistufenverfahren, durch Dehydrierung des Alkans in einer ersten Stufe unter Bildung von Olefin, Wasserstoff und Nebenprodukten und direktes Einleiten dieses Produktstroms in eine zweite Stufe, in der das Olefin ohne merkliche Oxidation des Wasserstoffs und der Nebenprodukte zum entsprechenden ungesättigten Aldehyd oxidiert wird. Die Aldehyde und Nebenprodukte lassen sich abtrennen, und das nichtumgesetzte Olefin und Alkan kann in die erste Stufe rückgeführt werden. Wahlweise kann man den Produktstrom aus der zweiten Stufe auch als Beschickung für eine weitere Oxidationsstufe verwenden, um hierdurch den ungesättigten Aldehyd in die entsprechende ungesättigte Säure zu überführen. (33 13 573)

5

The Halcon SD Group, Inc., New York, N.Y., V.St.A.

- 10 Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Aldehyds  
aus dem entsprechenden Alkan

Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Aldehyds  
aus dem entsprechenden Alkan, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß man

- 20 (a) das Alkan gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasser-  
dampf über einen Dehydrierungskatalysator zum ent-  
sprechenden Olefin dehydriert und hierbei einen Pro-  
duktstrom aus Olefin, Wasserstoff, Kohlenoxiden und  
nichtumgesetztem Alkan bildet,

25

(b) den Produktstrom der Stufe (a) mit Sauerstoff und  
gegebenenfalls Wasserdampf vermischt und das Gemisch  
unter zur Bildung des ungesättigten Aldehyds geeigne-  
ten Bedingungen über einen Oxidationskatalysator  
führt und hierbei einen Produktstrom aus ungesättigtem  
30 Aldehyd, nichtumgesetztem Alkan, nichtumgesetztem  
Olefin, Sauerstoff und Kohlenoxiden bildet und

35

(c) diesen Aldehyd aus dem Produktstrom der Stufe (b)  
gewinnt.

- 1 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Alkan Propan verwendet und als Aldehyd  
Acrolein bildet.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
man die Stufe (a) der Dehydrierung unter Einleiten von  
Propan und Wasserdampf in einem Verhältnis von etwa  
1:0,5 bis 1:10 bei einer Temperatur von etwa 400 bis 700°C  
10 und einem Überdruck von bis zu etwa 10 bar durchführt und  
hierbei einen Dehydrierungskatalysator verwendet, der ein  
Edelmetall aus der Gruppe VIII des Periodensystems oder  
ein Grundmetalloxid auf einem Träger enthält.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Alkan Isobutan verwendet und als Aldehyd  
Methacrolein bildet.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Stufe (a) der Dehydrierung unter Einleiten  
von Isobutan und Wasserdampf in einem Verhältnis von  
etwa 1:1 bis 1:10 bei einer Temperatur von etwa 300 bis  
700°C und einem Überdruck von etwa 2 bis 10 bar durchführt  
und hierbei einen Dehydrierungskatalysator verwendet, der  
ein Edelmetall aus der Gruppe VIII des Periodensystems  
25 oder ein Grundmetalloxid auf einem Träger enthält.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man ferner
- 35 (d) vom nach der Stufe (b) gebildeten Produktstrom nach  
daraus erfolgter Gewinnung des Aldehyds den in Stufe  
(a) gebildeten Wasserdampf, die in den Stufen (a)  
und (b) gebildeten Kohlenoxide und den in Stufe (b)  
nichtumgesetzten Sauerstoff abtrennt und hierbei  
einen verarmten Produktstrom bildet und

- 1 (e) den verarmten Produktstrom der Stufe (d) als  
Beschickung in die Stufe (a) rückführt.

5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß man den Produktstrom der Stufe (b) nach daraus erfolg-  
ter Gewinnung des Aldehyds von Sauerstoff und Wasserstoff  
befreit, indem man diesen Produktstrom über einen Oxida-  
tionskatalysator unter Bedingungen umsetzt, bei denen  
der Wasserstoff unter Bildung von Wasser oxidiert wird,  
10 während Alkan und Olefin praktisch nichtoxidiert zurück-  
bleiben.

15 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß man den Produktstrom der Stufe (b) nach daraus erfolg-  
ter Gewinnung des Aldehyds von nichtumgesetztem Alkan  
und Olefin befreit, indem man diese beiden Bestandteile  
zuerst in einer Flüssigkeit absorbiert, dann von der  
Flüssigkeit abstreift und schließlich als Beschickung in  
die Stufe (a) rückführt.

20 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man den Produktstrom der Stufe (a) mit molekularem  
Sauerstoff vermischt und das Gemisch unter Bedingungen  
über einen Oxidationskatalysator führt, bei denen der  
25 Wasserstoff selektiv oxidiert wird, während Olefin,  
Alkan und sonstige Kohlenwasserstoffe praktisch nicht-  
oxidiert zurückbleiben, und erst dann die Stufe (b)  
durchführt.

30 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man den Produktstrom der Stufe (a) bezüglich seines  
Olefingehalts anreichert.

# 1 Beschreibung

- Die Erfindung bezieht sich allgemein auf die Herstellung ungesättigter Aldehyde, Säuren und ihre Ester. Sie
- 5 betrifft einmal die Herstellung von Methacrolein, das beim zweistufigen Verfahren bei der Herstellung von Methacrylsäure aus Isobutylen oder tertiärem Butylalkohol einen Vorläufer von Methacrylsäure darstellt.
- 10 Bei den bekannten Verfahren wird normalerweise Isobutylen oder tertiärer Butylalkohol in der Dampfphase mit molekularem Sauerstoff über einen Katalysator unter Bildung von Methacrolein umgesetzt. Das Methacrolein wird dann abgetrennt und über einen anderen Katalysator in der Dampf-
- 15 phase mit molekularem Sauerstoff zu Methacrylsäure umgesetzt. Die Methacrylsäure wird anschließend mit einem geeigneten Alkohol umgesetzt, wodurch sich ein Methacrylsäureester ergibt.
- 20 Zum anderen Mal bezieht sich die Erfindung auf die Herstellung von Acrolein oder Acrylsäure aus Propan nach einem ähnlichen Verfahren wie dem oben für die Herstellung von Methacrolein oder Methacrylsäure beschriebenen Verfahren.
- 25 Als Beschickung für dieses Verfahren verwendet man bisher im allgemeinen das ungesättigte Olefin oder den dazu äquivalenten Alkohol. Jeder dabei eventuell vorhandene gesättigte Kohlenwasserstoff wird hiernach als praktisch
- 30 inert angesehen, da es dabei - wenn überhaupt - nur zu einer geringen Oxidation kommt. Wirtschaftliche Überlegungen sprechen jedoch für den Einsatz von Alkanen als Beschickungen zur Herstellung ungesättigter Aldehyde und Säuren. So wird beispielsweise bekanntlich Isobutan
- 35 durch Dehydrierung in Isobutylen überführt, das sich vielfach verwenden läßt, wie beispielsweise bei der Herstellung von tertiärem Butylalkohol, Methyltertiärbutylether oder Butylkautschuk. Solche Dehydrierungsver-

- 1 fahren könnten zur Herstellung von Isobutylene verwendet werden, das sich dann als Beschickungsmaterial bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von Methacrolein verwenden ließe. Eine Abtrennung und Reinigung des Isobutylens
- 5 würde dabei die Herstellung von Methacrolein und Methacrylsäure jedoch unwirtschaftlich gestalten. Gleiches würde auch für die Umwandlung von Propan zu Acrolein oder Acrylsäure gelten.
- 10 Integrierte Verfahren werden normalerweise nicht allgemein eingesetzt, da die bei der Dehydrierung entstehenden Nebenprodukte abgetrennt werden müssen, weil sie bei der nachfolgenden Weiterverwendung des Olefins nicht vorhanden sein dürfen, da es sonst zu einer Verunreinigung des
- 15 jeweiligen Endprodukts kommt. Das vorliegende Verfahren bezieht sich nun auf ein integriertes Verfahren, bei welchem die Dehydrierung von Isobutan mit der Oxidation des erhaltenen Isobutylens zu Methacrolein in kontinuierlicher Weise und ohne dazwischen erfolgende Abtrennung des Iso-
- 20 butylens kombiniert ist. Ein entsprechendes Verfahren kann auch mit Propan als Beschickung unter Bildung von Acrolein oder Acrylsäure durchgeführt werden.

- Aus US-PS 3 470 239 ist bereits ein Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure oder Methylmethacrylat ausgehend
- 25 von Isobutan als Beschickung bekannt, bei dem tertiäres Butylhydroperoxid als Zwischenprodukt gebildet wird. Isobutan wird zu einem Hydroperoxid oxidiert und dann zur Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure verwendet. Bei
- 30 dieser Oxidation wird tertiärer Butylalkohol als Nebenprodukt gebildet, der sich dann in einem herkömmlichen Oxidationsverfahren als Beschickung zur Herstellung von Methacrolein verwenden läßt. Isobutan dient infolgedessen
- 35 nur indirekt als Beschickung für die Herstellung von Methacrolein.

1 Aus GB-PS 1 340 891 ist ein Verfahren zur Herstellung von  
Isobutylen und/oder Methacrolein durch Umsetzung von  
Isobutan und Sauerstoff über eine Reihe Grundmetalloxid-  
5 katalysatoren bekannt. Die Umwandlung von Isobutan ist ziem-  
lich niedrig, und es müssen daher hohe Konzentrationen  
an Isobutylen angewandt werden, damit die Nettomenge an  
gebildetem Isobutylen oder Methacrolein für ein brauchba-  
res Verfahren ausreichend ist. Eine dazu parallele Reak-  
tion ergibt auch Propan.

10 In US-PS 4 260 822 wird ein Verfahren zur Direktoxidation  
von Isobutan zu Methacrylsäure in einer einzigen Stufe  
beschrieben, bei welchem zur Überwindung der verhältnis-  
mäßig niedrigen Umwandlung von Isobutan zum gewünschten  
15 Produkt jedoch wiederum große Mengen Isobutan verwendet  
werden. In der gleichen Weise läßt sich danach auch  
wiederum Propan zu Acrylsäure oxidieren.

20 Die obigen Einstufenverfahren sind nicht wirtschaftlich,  
da die Umwandlungen ziemlich niedrig sind, so daß große  
Mengen an nichtumgesetzter Beschickung gehandhabt und  
rückgeführt werden müssen, damit sich eine hohe Gesamt-  
umwandlung an Isobutan ergibt. Weiter verfügen auch die  
dabei verwendeten Katalysatoren nicht über eine solche  
25 Lebensdauer, wie man sie bei zufriedenstellenden techni-  
schen Verfahren braucht.

Außer zur Herstellung von Methacrylsäure läßt sich Iso-  
butylen auch noch für eine Reihe anderer Zwecke verwenden,  
30 so daß es eine Reihe von Verfahren gibt, durch die Iso-  
butan in Isobutylen überführt werden kann. Ein solches  
Verfahren geht beispielsweise aus US-PS 3 784 483 hervor,  
und dieses Verfahren besteht in einer in Anwesenheit eines  
Kobalt-, Eisen- und Phosphorkatalysators ablaufenden  
35 oxidativen Dehydrierung von Isobutan zu Isobutylen oder  
von Propan zu Propylen. Ein ähnliches Verfahren geht aus  
GB-PS 1 340 891 hervor, wobei abweichend davon jedoch im

1 allgemeinen höhere Verhältnisse von Isobutan zu Sauer-  
stoff (etwa 4:1) angewandt werden. Bei dem aus US-PS  
3 479 416 bekannten Verfahren wird in Abwesenheit von  
Sauerstoff unter Verwendung eines Metallkatalysators  
5 gearbeitet, der vor allem Chrom, Molybdän und Vanadium  
enthält. Bei einer Gruppe anderer Patente, zu denen auch  
die US-PS 4 083 883 gehört, werden Paraffine, insbeson-  
dere normale Paraffine, in Anwesenheit eines Edelmetalls  
in Kombination mit Promotormetallen auf einem Träger  
10 dehydriert.

Weitere Verfahren dieser Art gehen aus US-PS 3 692 701,  
US-PS 4 005 985 und US-PS 4 041 099 hervor. Bei diesen  
Verfahren werden Butane unter Verwendung großer Mengen  
15 an Wasserdampf über einen Katalysator aus Platin und  
Zinn auf Zinkaluminat dehydriert, wodurch das entspre-  
chende Buten in hoher Selektivität gebildet wird. Ent-  
sprechendes gilt auch für die Dehydrierung von Propan zu  
Propylen. Mit diesen Verfahren lassen sich verhältnis-  
20 mäßig hohe Umwandlungen erzielen. Verfahren zur Dehy-  
drierung von Paraffinen gehen auch aus US-PS 4 144 277  
und US-PS 4 176 140 hervor, wonach Zinktitanatkatalysa-  
toren verwendet werden.

25 In EP-OS 0 042 252 wird ein Verfahren zur Herstellung  
von Isobutylen durch Dehydroisomerisierung von n-Butan  
über einen Trägerkatalysator beschrieben, der ein Ele-  
ment oder eine Verbindung aus der Gruppe IIIA des  
Periodensystems der Elemente enthält, und zwar insbeson-  
30 dere Gallium.

Verfahren zur Oxidation von Isobutylen zu Methacrolein  
gehen aus einer Reihe von Patenten hervor. Von besonderem  
Interesse im Zusammenhang mit dem vorliegenden Verfahren  
35 ist dabei die GB-OS 2030885A, wonach Methacrolein zusam-  
men mit Sauerstoff und Wasserdampf über einen Katalysa-  
tor auf Molybdänbasis geführt wird und sich Methacrolein  
in hoher Umwandlung und Selektivität ergibt.



1 In einer Reihe von Patenten werden auch Verfahren zur  
Oxidation von Propylen zu Acrylsäure beschrieben, wie  
beispielsweise in EP-PS 0 000 663 und US-PS 3 954 855.  
5 Diese Verfahren werden allgemein zweistufig durchgeführt,  
damit sich die besten Ausbeuten an Acrylsäure ergeben.  
In der ersten Stufe wird Propylen in der Dampfphase  
über einen promotorhaltigen Molybdänkatalysator zu  
Acrolein oxidiert und der bei dieser Reaktion anfallende  
Produktstrom dann unter Zusatz von Sauerstoff über einen  
10 zweiten promotorhaltigen Molybdänkatalysator geleitet,  
um so Acrylsäure zu bilden.

Auf Basis des oben diskutierten Standes der Technik  
könnte man nun ein Mehrstufenverfahren zusammenstellen,  
15 wonach ein Alkan in Anwesenheit oder Abwesenheit von  
Sauerstoff zu den entsprechenden Olefinen dehydriert  
würde, die dann nach Abtrennung und Reinigung in eine  
zweite Stufe eingeführt würden, in der durch Oxidation  
des jeweiligen Olefins der entsprechende ungesättigte  
20 Aldehyd gebildet würde. In dieser Weise ließe sich ein  
kombiniertes Verfahren betreiben, bei welchem lediglich  
durch Kombination bekannter Verfahren praktisch das  
gesamte in der Beschickung vorhandene Alkan zum entspre-  
chenden ungesättigten Aldehyd umgewandelt würde. Ein  
25 solches Verfahren würde jedoch keinen wirtschaftlich  
brauchbaren Weg zur Herstellung des Aldehyds darstellen.  
Die Erfindung bezieht sich demgegenüber auf ein integrier-  
tes Verfahren, durch das sich ein Alkan in den ent-  
sprechenden ungesättigten Aldehyd umwandeln läßt, ohne  
30 daß dabei zuerst das Olefin abgetrennt werden muß.

Bei der Dehydrierung eines Alkans werden ziemliche Mengen  
Wasserstoff und geringe Mengen niedermolekularer Kohlen-  
wasserstoff gebildet, die bei den bekannten Verfahren  
35 vom Produkt abgetrennt werden müssen, wie dies bei-  
spielsweise aus US-PS 3 479 416 hervorgeht, bei einem  
integrierten Verfahren dagegen der Oxidation des Alkans  
zum Aldehyd angepaßt werden müssen. Der Wasserstoff und

- 1 die Nebenprodukte sollten den Oxidationskatalysator und  
seine Leistung nicht beeinträchtigen. So dürfen bei-  
spielsweise durch Einwirkung oxidierender Bedingungen auf  
die Nebenprodukte keine Verunreinigungen gebildet werden,  
5 die die Qualität des gewünschten Aldehyds verschlechtern.  
Ferner darf durch die Gegenwart von Wasserstoff im  
Oxidationsreaktor auch kein explosives Gemisch gebildet  
werden.
- 10 Bei der Stufe der Oxidation kommt es zur Bildung von  
Kohlenoxiden als Nebenprodukten und einer gewissen Menge  
niedermolekularer sauerstoffhaltiger Verbindungen, wobei  
zugleich Sauerstoff in die Gase eingeführt wird, was im  
anschließenden Dehydrierungsreaktor zu Störungen führt.
- 15 Eine Rückführung eines vereinigten Produktstroms vom  
Oxidationsreaktor in die Dehydrierungsstufe bereitet  
daher bestimmte Probleme, die vor allem für das inte-  
grierte erfindungsgemäße Verfahren gelten. Das vorliegende  
Verfahren ermöglicht nun eine Anpassung und einen Aus-  
20 gleich der Probleme, zu denen es durch die Integration  
der bekannten Verfahren kommt, durch Anwendung bestimmter  
Methoden, wie sie im folgenden näher beschrieben werden.
- Das erfindungsgemäße Verfahren besteht in einer Dehy-  
25 drierung von Alkanen unter Bildung der entsprechenden  
Olefine, die dann zu den ungesättigten Aldehyden oxi-  
diert werden. Hiernach läßt sich beispielsweise Meth-  
acrolein ausgehend von Isobutan in einem ingetrierten  
Verfahren herstellen, bei welchem Isobutan zuerst zu  
30 Isobutylen dehydriert wird, das dann unmittelbar, näm-  
lich ohne Abtrennung von Isobutylen vom bei der Dehy-  
drierung anfallenden Produktstrom, durch Zugabe von  
Sauerstoff und anschließende Oxidation in Methacrolein  
überführt wird. Wahlweise kann man eine gewisse Menge  
35 der bei der Dehydrierung anfallenden Nebenprodukte vor  
Durchführung der Stufe der Oxidation auch entfernen und  
hierdurch das Isobutylen anreichern. Dies läßt sich  
beispielsweise durch eine selektive Oxidation von Wasser-

1 stoff zu Wasser oder eine Teilkondensation des im Produkt-  
strom enthaltenen Wassers erreichen. Das gewünschte  
Methacrolein kann durch Auswaschen oder Abschrecken des  
bei der Oxidation anfallenden Produktstroms gewonnen  
5 werden, der ferner auch nichtumgesetztes Isobutan, Iso-  
butylen und Sauerstoff sowie Wasserstoff, Kohlenoxide  
und verschiedene Kohlenwasserstoffnebenprodukte enthält,  
die bei der Dehydrierung und der Oxidation gebildet  
werden. Dieses Verfahren kann in entsprechender Weise  
10 auch unter Verwendung von Propan als Beschickung durch-  
geführt werden.

Bei einigen Ausführungsformen der Erfindung gewinnt man  
zuerst das Methacrolein und trennt dann Sauerstoff,  
15 Wasserstoff und Kohlenoxide vom bei der Oxidation an-  
fallenden Produktstrom durch katalytische Reaktionen  
oder Absorptionstechniken ab, während man die restlichen  
Gase, die nichtumgesetztes Isobutan und Isobutylen  
enthalten, wieder in die Stufe der Dehydrierung einführt.  
20 Eine bevorzugte Methode zur Abtrennung von Sauerstoff  
und Wasserstoff besteht in deren Umsetzung über einen  
geeigneten Oxidationskatalysator unter Bedingungen, die  
eine vollständige Entfernung des Sauerstoffs ergeben,  
jedoch praktisch keinen Einfluß auf das vorhandene Iso-  
25 butylen und Isobutan haben. Zu hierzu geeigneten Kataly-  
satoren gehören Platin oder andere Edelmetalle aus der  
Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente auf Aluminium-  
oxid oder auf sonstigen Trägern. Die Oxidation des Wasser-  
stoffs wird bei einer Temperatur durchgeführt, die eine  
30 selektive Oxidation des Wasserstoffs erlaubt. Bei Verwen-  
dung eines Katalysators von Platin auf Aluminiumoxid  
können solche Oxidationen bei verhältnismäßig niedrigen  
Temperaturen, beispielsweise bei Umgebungstemperatur,  
gestartet werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform  
35 des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die der Oxidations-  
reaktion zugeführte Sauerstoffmenge so eingestellt, daß  
sich eine nur begrenzte Menge hiervon im Produktstrom  
ergibt, so daß der bei der Dehydrierung gebildete Wasser-

1 stoff den gesamten Sauerstoff verbraucht, der nach  
erfolgter Oxidation des Isobutylens zum Methacrolein  
noch übrig ist.

5 Bei einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen  
Verfahrens absorbiert man das im Produktstrom nach  
erfolgter Abtrennung des Aldehyds zurückbleibende Alkan  
und das Olefin mit einer geeigneten Flüssigkeit, bei-  
spielsweise einem Paraffinöl mit 8 bis 10 Kohlenstoff-  
10 atomen. Die dabei anfallenden Gase können zur Gewinnung  
darin enthaltener wertvoller Bestandteile gewünschten-  
falls weiterverarbeitet werden, oder sie können auch  
verbrannt oder sonstwie beseitigt werden. Bei dieser  
Ausführungsform des Verfahrens sind Wasserstoff und  
15 Sauerstoff in den Abfallgasen enthalten, so daß lediglich  
die nichtumgewandelten Kohlenwasserstoffe wieder der  
Dehydrierung zugeführt werden.

20 Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen  
Verfahrens werden die bei der Dehydrierung anfallenden  
Produktgase teilweise aufgetrennt, wobei man die anfallen-  
den konzentrierten  $C_3$ -oder  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe, nämlich  
Propylen/Propan oder Isobutylen/Isobutan, dann der Stufe  
der Oxidation zuführt.

25 Die Dehydrierung des Alkans zum Olefin wird durch Dampf-  
phasenreaktion über einen geeigneten Katalysator durchge-  
führt, bei dem es sich um Platin-Zinn auf Zinkaluminat  
oder sonstige Edelmetallkatalysatoren und Katalysatoren  
30 auf Basis von Grundmetallen handeln kann. Bei Verwendung  
von Platin-Zinn auf Zinkaluminat als Katalysator wird  
die Dehydrierung bei einer Temperatur von etwa 400 bis  
700°C und bei einem Überdruck von bis zu etwa 10 bar  
durchgeführt.

35

- 1 Die Oxidation des Alkans zum Aldehyd kann ebenfalls über  
geeignete Katalysatoren durchgeführt werden, wie Kata-  
lysatoren auf Basis gemischter Grundmetalloxide,  
insbesondere von Katalysatoren auf Basis von Molybdän-  
5 oxid, und vor allem Katalysatoren, die  
Oxide von Molybdän, Wismuth, Kobalt, Eisen, Nickel,  
Thallium, Antimon, Siliciumdioxid und ein oder mehr  
Alkalimetalle enthalten.
- 10 Die Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnung  
weiter beschrieben. In ihr zeigen:
- Figur 1 ein Blockdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens,
- 15 Figur 2 ein vereinfachtes Fließschema für die Herstel-  
lung von Methacrolein ausgehend von Isobutan  
nach einer Ausführungsform der Erfindung,
- 20 Figur 3 ein vereinfachtes Fließschema für die Herstel-  
lung von Methacrolein ausgehend von Isobutan  
nach einer zweiten Ausführungsform der Erfin-  
dung,
- 25 Figur 4 ein Blockdiagramm für die Herstellung von Acryl-  
säure ausgehend von Propan nach dem erfindungs-  
gemäßen Verfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein integriertes Verfahren aus einer Kombination der Dehydrierung eines Alkans, insbesondere von Propan oder Isobutan, zum entsprechenden Olefin, wie Propylen oder Isobutylen, und der nachfolgenden Oxidation von Propylen oder Isobutylen zu Acrolein oder Methacrolein, wobei zwischen diesen beiden Reaktionen jedoch keine Reinigung von Propylen oder Isobutylen vorgenommen wird. Der als Produkt erhaltene Aldehyd wird zum weiteren Gebrauch abgetrennt, und nichtumgesetztes Olefin und Alkan können nach Abtrennung der Nebenprodukte gewünschtenfalls wieder in

- 1 die Stufe der Dehydrierung eingeführt werden. Eine schematische Ansicht eines solchen vollständigen Verfahrens geht aus Figur 1 hervor.
- 5 Das Verfahren wird im einzelnen zwar im Zusammenhang mit Isobutan genau beschrieben und diskutiert, es kann jedoch genauso gut auch auf Propan angewandt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hebt sich von den Verfahren des Standes der Technik dadurch ab, daß bei ihm die beiden Reaktionen so betrieben werden, daß der bei der Dehydrierung 10 anfallende Produktstrom direkt in die Oxidation 12 eingeführt werden kann, wo Isobutylen zu Methacrolein umgewandelt wird. Im Gegensatz dazu wird 15 nach dem Stand der Technik eine Abtrennung des Isobutylen von dem bei der Dehydrierung anfallenden Produktstrom für erforderlich gehalten, bevor man dieses der Stufe der Oxidation zuführen kann. Bei der Dehydrierung von Isobutan kommt es zur Bildung großer Mengen Wasserstoff zusammen mit kleinen Mengen niedermolekularer Kohlenwasserstoffe, so daß das Isobutylen in Anwesenheit 20 ziemlicher Mengen Wasserstoff und Nebenprodukte oxidiert werden muß, ohne daß es dabei zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Oxidation von Isobutylen zu Methacrolein oder zu einer Oxidation des Wasserstoffs kommt. 25 Im Gegensatz zum Stand der Technik wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich Isobutylen zu Methacrolein in Anwesenheit von Wasserstoff und Nebenprodukten aus der Stufe der Dehydrierung oxidieren läßt, ohne daß 30 dabei das Oxidationsverfahren beeinträchtigt wird.

Bei einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man eine Teilabtrennung 11 (Anreicherung) durchführen, indem man den Produktstrom einer 35 bekannten Absorption oder Destillation unterzieht, und so eine an  $C_4$ -Kohlenwasserstoff angereicherte Beschickung für die Stufe der Oxidation 12 bildet. Je nach der Zusammensetzung des bei der Dehydrierung anfallenden

1 Produktstroms kann man hierbei entweder irgendeinen  
oder alle der im folgenden genannten Bestandteile ins-  
gesamt oder zum Teil abtrennen: Wasserstoff, leichte  
Kohlenwasserstoffe und Wasser. Trotz einer solchen Maß-  
5 nahme wird immer noch wenigstens zum Teil von den erfin-  
dungsgemäßen Vorteilen Gebrauch gemacht, da der Stufe  
der Oxidation eine unreine Beschickung zugeführt wird.  
Am einfachsten läßt sich diese Anreicherung erreichen,  
indem man den Wasserstoff zu Wasser oxidiert und/oder  
10 einen Teil des Wassers kondensiert, das in dem bei der  
Dehydrierung anfallenden Produktstrom enthalten ist.

Bei einer Ausführungsform der Erfindung wird das nach  
erfolgter Abtrennung 14 des Methacroleins von dem  
15 Produktstrom des Oxidationsreaktors erhaltene Gas, das  
nichtumgesetztes Isobutylen und Isobutan enthält, wieder  
in die Stufe der Dehydrierung eingeführt. Die Oxidation  
von Isobutylen zu Methacrolein wird unter Anwendung eines  
Sauerstoffüberschusses durchgeführt, so daß dieser rück-  
20 zuführende Strom ziemliche Mengen an Sauerstoff enthält,  
die nicht in die Stufe der Dehydrierung eintreten dürfen.  
Jeglicher vorhandener Sauerstoff würde nämlich bei der  
Arbeitstemperatur umgesetzt werden, wodurch es zu einem  
Verlust an  $C_4$ -Komponenten käme. Bei Verfahren, bei denen  
25 bei der Dehydrierung Sauerstoff zugegen ist, wird daher  
nur mit untergeordneten Sauerstoffmengen in Bezug auf  
die Menge an Isobutan gearbeitet. Für die Zusammenstel-  
lung eines vollständigen Verfahrens, bei welchem Isobutan  
lediglich zu Methacrolein (plus geringen Mengen an  
30 Nebenprodukten) umgewandelt wird, ist daher unbedingt  
eine Abtrennung 16 von sowohl dem während der Stufe  
der Dehydrierung gebildeten Wasserstoff als auch dem  
Überschuß an Sauerstoff, der nach der Stufe der Oxidation  
noch verbleibt, sowie an Kohlendioxid und sonstigen  
35 Nebenprodukten erforderlich. Die von jeder Komponente  
im Gas zulässige Menge wird erforderlichenfalls einge-  
stellt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wäscht  
man das Kohlendioxid aus und zweigt die Nebenprodukte ab,

- 1 nachdem man den Wasserstoff über einen Oxidationskatalysator unter Bedingungen zu Wasser oxidiert hat, die praktisch zu keinem Verlust an  $C_4$ -Komponenten führen. Bei einer anderen Ausführungsform werden Isobutan und
- 5 Isobutylen aus den Abgasen ausgewaschen und zur Rückführung in die Stufe der Dehydrierung gewonnen, während man die ausgewaschenen Gase verwirft.

- Bei der Dehydrierung von Isobutan kommt es zur Bildung
- 10 von 1 Mol Wasserstoff pro Mol Isobutylen, wobei infolge der Bildung niedrigmolekularer Nebenprodukte auch noch weiterer Wasserstoff entsteht. Ohne eine Abtrennung des Isobutylens vor der anschließenden Oxidation, wie man dies bei diesem Verfahren macht, werden der Wasserstoff
- 15 und die sonstigen Nebenprodukte in die anschließende Oxidationsreaktion eingeführt. Eine Oxidation der Nebenprodukte zu Verbindungen, die Methacrolein verunreinigen, muß vermieden werden. Eine Oxidation des Wasserstoffes zusammen mit dem Isobutylen ist unerwünscht, weil es
- 20 dabei zu einem Verbrauch an Sauerstoff und zu einer Störung der Oxidation des Isobutylens kommt. Weiter kommt es durch eine Oxidation von Wasserstoff auch zu einer unerwünschten Wärmebildung, einer Erzeugung sogenannter Heißstellen in den Reaktorrohren und einer Erniedrigung
- 25 der Produktivität zum gewünschten Methacrolein. Erfindungsgemäße wurde nun jedoch gefunden, daß sich die Oxidation von Isobutylen überraschenderweise in Anwesenheit von Wasserstoff durchführen läßt, ohne daß es dabei zu einem wesentlichen Verbrauch an Wasserstoff kommt, wie
- 30 das folgende Beispiel zeigt.

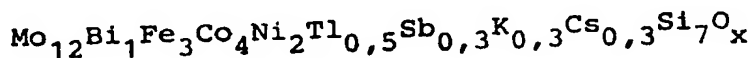
#### Beispiel 1

- 35 Oxidation von Isobutylen in Anwesenheit von Wasserstoff

Ein Beschickungsgas, das den bei einer Dehydrierung von Isobutan in Anwesenheit von Wasserdampf erwarteten Produkt



1 strom simuliert, wird zusammengemischt und in einen  
 Oxidationsreaktor zur Herstellung von Methcarolein  
 eingeführt. Dieses Gas ist wie folgt zusammengesetzt:  
 7 Volumenprozent t-Butylalkohol, 7 Volumenprozent Wasser-  
 5 dampf, 15 Volumenprozent Sauerstoff, 3,2 Volumenprozent  
 Wasserstoff und Stickstoff als Rest. Hierbei ist zu  
 beachten, daß sich aus t-Butylalkohol durch Dehydrati-  
 sierung Isobutylen bildet, so daß t-Butylalkohol im  
 allgemeinen als Äquivalent für Isobutylen bei der Oxida-  
 10 tionsreaktion angesehen wird. Dieses Beschickungsgas  
 wird unter einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von  $2300 \text{ h}^{-1}$   
 und einem Manometerdruck von etwa 1,6 bar über 160 cm<sup>3</sup> eines  
 Katalysators geleitet, der eine Größe von 3,2 mm Durch-  
 15 messer hat und in einem Rohrreaktor mit einem Innendurch-  
 messer von 12,7 mm angeordnet ist. Die bei der Umsetzung  
 auftretende Wärme wird abgeführt und die Temperatur in  
 einer bei solchen Reaktionen üblichen Weise mit einem  
 zirkulierenden geschmolzenen Salz eingestellt. Der ver-  
 wendete Oxidationskatalysator hat folgende Nominalformel:



Die bei zwei Versuchen erhaltenen Ergebnisse sind in der  
 folgenden Tabelle I vergleichsweise zusammengestellt.  
 25 Der Versuch 1 zeigt die in Anwesenheit von Wasserstoff  
 erhaltenen Ergebnisse, während der Versuch 2 die Ergeb-  
 nisse wiedergibt, nach dem die Zufuhr von Wasserstoff  
 abgestellt worden ist.

30 Tabelle I

Versuch Nr.	Reaktor- temperatur °C	Umwandlung von TBA %	prozentuale Selektivität zu				
			MCHO <sup>(1)</sup>	MAA <sup>(2)</sup>	HOAC <sup>(3)</sup>	CO <sub>x</sub> <sup>(4)</sup>	
35	1	346	85,2	83,4	3,9	2,5	8,9
	2	346	86,7	82,1	2,9	2,0	10,3

- 1 (1) MCHO = Methacrolein  
(2) MAA = Methacrylsäure  
(3) HOAC = Essigsäure  
(4) CO<sub>x</sub> = Kohlenoxide

5

Die Versuche zeigen nicht als signifikant anzusehene Unterschiede, die jedoch innerhalb der normalen Abweichung der Versuchsmessungen liegen. Die Menge an verbrauchtem Wasserstoff ist infolge der vorhandenen geringen Mengen  
10 hiervon nicht genau gemessen worden, doch ergibt sich aus einer Analyse des Reaktorabstroms klar, daß eine geringe Menge des Wasserstoffs oxidiert worden sein muß. Die Versuchsdaten zeigen jedoch, daß dies nur einen geringen oder überhaupt keinen Einfluß auf die Oxidation von Isobutylene zu Methacrolein hat.  
15

Ein Zusatz geringer Mengen anderer C<sub>4</sub>-Nebenprodukte aus der Dehydrierungsreaktion, beispielsweise von n-Butenen, scheint einen ebenfalls nur geringen oder überhaupt keinen Einfluß  
20 auf die Oxidation zu Methacrolein zu haben.

Die Abtrennung 14 des Methacroleins kann unter Einsatz bekannter Methoden durchgeführt werden. Hierzu wird beispielsweise hingewiesen auf US-PS 4 234 519. Dies läßt  
25 sich beispielsweise erreichen, indem man den im Isobutyleneaktor anfallenden Produktstrom abkühlt und daraus so wasserhaltiges Methacrolein kondensiert und das erhaltene Gas dann zur vollständigen Entfernung des Methacroleins mit einem rezirkulierenden Wasserstrom wäscht. Die  
30 anfallenden Methacroleinlösungen können dann irgendwann abgestreift werden, wodurch man einen Methacrolein enthaltenden Dampf erhält, der dann weiterverwendet werden kann. Die Abtrennung von Methacrolein kann auch in anderer Weise geschehen, beispielsweise durch Extraktion mit einem  
35 Lösungsmittel und dergleichen.

1 Es wird zwar eine Abtrennung von Methacrolein für eine  
anschließende Oxidation zu Methacrylsäure (oder zu einem  
anderen Zweck) gezeigt, doch kann man - sofern der Kata-  
lyзатор die verschiedenen vorhandenen Verbindungen aus-  
5 hält - den bei der Stufe der Oxidation 12 anfallenden  
Produktstrom auch direkt in eine weitere Oxidationsstufe  
einspeisen und darin das Methacrolein zu Methacrylsäure  
umwandeln. Die Stufe der Oxidation 12 wird jedoch vor-  
zugsweise so gefahren, daß darin praktisch das gesamte  
10 Isobutylen zu Methacrolein umgewandelt wird, bevor man  
die Oxidation zu Methacrylsäure durchführt.

In der breitesten Ausführungsform beinhaltet das erfin-  
dungsgemäße Verfahren eine Kombination aus einer Dehy-  
15 drierung und einer Oxidation unter Umwandlung von Isobutan  
zu Methacrolein. Ein solches Kombinationsverfahren ohne  
dazwischen erfolgende Abtrennung von Isobutylen hat sich  
überraschenderweise als gangbar erwiesen. Läßt sich der  
anfallende Nebenproduktstrom, der ziemliche Mengen an  
20 Isobutylen und Isobutan enthält, für andere Zwecke verwen-  
den, dann ist eine Rückführung des Gases nicht erforder-  
lich. In einer Reihe von Fällen ist eine Rückführung von  
nichtumgesetztem Isobutylen und Isobutan jedoch wünschens-  
wert, so daß es bei diesem integrierten Verfahren prak-  
25 tisch zu einer Umwandlung von Isobutan zu Methacrolein  
unter Bildung nur geringer Mengen an Nebenprodukten  
kommt, ohne daß dabei jemals ein praktisch reiner Iso-  
butylenstrom erzeugt wird. Für eine Rückführung von Gas,  
das große Mengen an Isobutan und Isobutylen enthält, ist  
30 eine Entfernung des bei der Stufe der Dehydrierung gebil-  
deten Wasserstoffs, des bei der Stufe der Oxidation an-  
fallenden Sauerstoffüberschusses und der in beiden Stufen  
gebildeten Kohlenoxide erforderlich. Darüberhinaus werden  
auch die leichten und die schweren Nebenprodukte abge-  
35 zweigt und die von der Beschickung herrührenden Verun-  
reinigungen entfernt. Zur Entfernung von Kohlendioxid  
wäscht man normalerweise den gesamten Rückführstrom oder  
einen Teil des Rückführstroms mit einer Carbonat- oder

- 1 Aminlösung in bekannter Weise derart, daß die gewünschte  
Menge an Kohlendioxid beibehalten bleibt. Das Kohlenmon-  
oxid wird im Dehydrierungsreaktor in Kohlendioxid über-  
führt. Die Anwesenheit dieser Materialien ist weder bei  
5 der Stufe der Dehydrierung noch bei der Stufe der Oxida-  
tion kritisch, so daß man aus Wirtschaftlichkeitsgründen  
eine Ansammlung dieser Gase im Rückführstrom bis zu einer  
Konzentration zuläßt, bei der man sie bequem und wirt-  
schaftlich entfernen kann. Die leichten und schweren  
10 Kohlenwasserstoffnebenprodukte, wie Methan, Ethan, Ethylen,  
Propan, Propylen, Pentan und Penten, siedeln bei Tempe-  
raturen, die sich von den Siedetemperaturen des Methacro-  
leins oder der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe stark unterscheiden,  
und sie können daher durch Destillation oder Reinigung  
15 von Strömen abgetrennt werden, die diese Nebenprodukte  
in angereicherten Mengen enthalten. Der bei der Dehydrie-  
rung von Isobutan gebildete Wasserstoff kann unter Anwen-  
dung verschiedener Verfahren abgetrennt werden, beispiels-  
weise durch katalytische Oxidation, Flüssigphasenabsorp-  
20 tion oder Gasphasenadsorption. Bei einer bevorzugten  
Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entfernt  
man den Wasserstoff und den Sauerstoff gleichzeitig unter  
Bildung von Wasser durch Umsetzung in einer Dampfphase  
über einen geeigneten Oxidationskatalysator unter Bedin-  
25 dungen, die eine praktisch gesamte Entfernung des vorhan-  
denen Wasserstoffs und Sauerstoffs ergeben. Dies läßt  
sich ohne wesentlichen Verlust an C<sub>4</sub>-Komponenten erreichen,  
wie noch gezeigt wird.
- 30 Eine Beseitigung des bei der Dehydrierung von Isobutan  
als Nebenprodukt entstehenden Wasserstoffs ist dann erfor-  
derlich, wenn das nichtumgesetzte Isobutan rückgeführt  
werden soll. Die Oxidation von Isobutylen wird - wie oben  
gezeigt - so durchgeführt, daß es - wenn überhaupt - nur  
35 zu einem geringen Verbrauch von Wasserstoff kommt. Bei  
einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen  
Verfahrens wird die Sauerstoffmenge in der Beschickung  
für die Oxidation von Isobutylen daher so eingestellt,

- 1 daß der Produktstrom nicht mehr Sauerstoff enthält als mit dem vorhandenen Wasserstoff reagieren kann. Im Dehydrierungsreaktor sollen natürlich weder Sauerstoff noch Wasserstoff in signifikanten Mengen vorhanden sein, da
- 5 dieser zur Erzielung einer maximalen Ausbeute nur mit Isobutan und Wasserdampf als Beschickung betrieben werden soll. Wichtiger ist dabei eine Entfernung von Sauerstoff, weil Wasserstoff in geringer Menge vorhanden sein darf. Es hat sich nun gezeigt, daß Wasserstoff selektiv
- 10 oxidiert werden kann, ohne daß es dabei zu einem Verlust an wertvollem Isobutan oder Isobutylene kommt, und dies wird durch das folgende Beispiel belegt.

15 Beispiel 2

Selektive Oxidation von Wasserstoff

- Ein Beschickungsgas, das das Rückführgas nach Abtrennung
- 20 des Methacroleins als Produkt simuliert, wird in einen Oxidationsreaktor mit einem Innendurchmesser von 12,7 mm eingespeist, der mit 75 cm<sup>3</sup> 3,2 mm großen Aluminiumoxid-pellets gefüllt ist, die eine Oberfläche von etwa 150 m<sup>2</sup>/g haben und mit 0,3 Gewichtsprozent Platin imprägniert sind.
- 25 Das Gas wird mit einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 2000 h<sup>-1</sup> und bei etwa atmosphärischem Druck eingeführt. Dieses Gas setzt sich zusammen aus 30 Volumenprozent Isobutan, 4 Volumenprozent Wasserstoff, 3 Volumenprozent Sauerstoff und 63 Volumenprozent Stickstoff. Die Umsetzung
- 30 wird praktisch bei Umgebungstemperatur durchgeführt, worauf sich dann ergibt, daß praktisch der gesamte Wasserstoff verbraucht ist, vom Isobutan jedoch praktisch nichts verbraucht wurde.
- 35 Die selektive Oxidation von Wasserstoff wird zwar vorzugsweise im Rückführgas durchgeführt, doch läßt sich dies auch in einer vergleichbaren Stufe nach der Dehydrierung des Isobutans und vor der Oxidation des Isobutylens er-

1 reichen. Hierbei läßt sich zwar eine Anreicherung des Isobutylens erreichen, doch muß durch geeignete andere Maßnahmen dafür gesorgt werden, daß kein überschüssiger Sauerstoff in die Stufe der Dehydrierung gelangt.

5

### Beispiel 3

#### Dehydrierung von Propan

10

Man stellt einen Katalysator her, der zusammengesetzt ist aus 0,4 Gewichtsprozent Pt und 1 Gewichtsprozent In, indem man einen entsprechenden Träger aus Zinkaluminat imprägniert. 50 cm<sup>3</sup> dieses Katalysators in Form 3 mm

15

großer Extrudate füllt man in einen Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 25,4 mm. Weitere 250 cm<sup>3</sup> des Trägers aus Zinkaluminat gibt man auf die Oberseite des im Reaktor befindlichen Katalysatorbettes. Der Reaktor wird dann unter einer Raumgeschwindigkeit von 400 h<sup>-1</sup> bei einem Manometerdruck von 3,5 bar mit einem Gasstrom gespeist, der 1 Mol Propan auf je 2 Mol Wasserdampf enthält. Der Einlaß zum Katalysatorbett wird auf einer vorbestimmten Temperatur gehalten, so daß die Temperatur am Auslaß den endothermen Charakter der Dehydrierungsreaktion widerspiegelt. Die dabei

20

25

erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle II hervor.

Tabelle II

30	Versuch	Einlaßtemperatur °C	Prozentuale Umwandlung von Propan	Prozentuale Selektivität von Propylen
	1	548	23,6	95,8
35	2	523	29,7	96,5

1 Die Dehydrierung von Propan ergibt 1 Mol Wasserstoff je  
Mol Propylen und zusätzlichen Wasserstoff durch Bildung  
einer gewissen Menge niedermolekularer Nebenprodukte.  
Ohne Abtrennung des Propylens vor der anschließenden  
5 Oxidation, wie dies beim vorliegenden Verfahren gemacht  
wird, werden Wasserstoff und sonstige Nebenprodukte in  
die anschließende Oxidationsreaktion eingeschleppt. Eine  
Oxidation der Nebenprodukte zu Verbindungen, die das  
Acrolein verunreinigen, muß vermieden werden. Eine Oxida-  
10 tion des Wasserstoffs zusammen mit dem Propylen wäre  
unerwünscht, weil es hierdurch zu einem Verbrauch an  
Sauerstoff und zu einer Störung der Oxidation von Propylen  
kommen würde. Eine Oxidation von Wasserstoff wäre zudem  
mit einer unerwünschten Wärmetönung verbunden und könnte  
15 zur Bildung sogenannter Heißstellen im Katalysator und  
Erniedrigung der Produktivität zu Acrolein führen. Über-  
raschenderweise hat sich nun jedoch gezeigt, daß die  
Oxidation von Propylen in Anwesenheit von Wasserstoff  
durchgeführt werden kann, ohne daß es dabei zu einem we-  
20 sentlichen Verbrauch an Wasserstoff kommt. Dies wird durch  
das folgende Beispiel belegt. Die Anwesenheit von Propan,  
welches nicht dehydriert worden ist, scheint die Oxida-  
tion von Propylen ebenfalls nicht zu beeinträchtigen.

25

#### Beispiel 4

#### Oxidation von Propylen in Gegenwart von Wasserstoff und Propan

30

Nach dem in EP-PS 0 000 663 beschriebenen Verfahren wird  
ein dem dortigen Bezugskatalysator A entsprechender  
Katalysator hergestellt, der zusammengesetzt ist aus  
80 Gewichtsprozent  $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3Bi_1P_{0,5}Mo_{12}O_x$  und  
35 20 Gewichtsprozent  $SiO_2$ . 220 cm<sup>3</sup> dieses Katalysators  
gibt man in Form 4,7 mm großer Pellets in einen aus einem  
einzelnen Rohr bestehenden Reaktor mit einem Innendurch-  
messer von 12,7 mm. Über den Katalysator führt man dann

- 1 mit einer Raumgeschwindigkeit von  $1200 \text{ h}^{-1}$  ein Beschickungsgas aus 5 Volumenprozent Propylen, 20 Volumenprozent Wasserstoff und 12 Volumenprozent Sauerstoff. Der Druck im Katalysator beträgt etwa 1,73 bar. Eine gaschromatographische Analyse des Produktstroms führt zu den in der folgenden Tabelle III für die Versuche 3 bis 6 angegebenen Ergebnissen.

Tabelle III

10	Versuch	Zeit h	Temperatur °C	Prozentuale	Prozentuale
				Umwandlung von Propylen	Selektivität zu Acrolein und Acrylsäure
15	3	78,0	310	91,1	87,4
	4	81,0	310	90,6	86,3
	5	93,5	310	90,5	87,7
	6	99,5	310	90,1	89,7
20	7	102	310	94,2	86,6
	8	115	309	92,6	88,7
	9	124	309	92,5	87,9
	10	139	309	89,3	87,2
25	11	147	309	91,4	85,6
	12	156	310	93,7	86,7
	13	180	309	92,9	86,9
30					

- Nach erfolgter Ermittlung der Leistung des Katalysators lediglich mit einer Propylenbeschickung versetzt man das Beschickungsgas mit Wasserstoff, um auf diese Weise wenigstens zum Teil die Bedingungen zu simulieren, die bei einer Oxidationsreaktion herrschen würden, wenn man durch Dehydrierung von Propan gebildetes Propylen zuführen würde. Das vorher bereits verwendete Gemisch wird daher zusätzlich mit 4 Volumenprozent Wasserstoff versetzt. Die



1 dabei erhaltenen Ergebnisse sind in obiger Tabelle III  
bei den Versuchen 7 bis 10 zusammengefaßt. Wie ersichtlich,  
werden hierbei praktisch die gleichen Ergebnisse wie bei  
den Versuchen 3 bis 6 erzielt. Diese Ergebnisse lassen  
5 zusammen mit den im Reaktor herrschenden Arbeitsbedin-  
gungen den Schluß zu, daß praktisch kein Wasserstoff  
oxidiert wird.

Die Zufuhr von Wasserstoff wird unterbrochen und die  
10 Oxidationsreaktion unter Zusatz von 4 Volumenprozent  
Propan fortgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse  
gehen aus der obigen Tabelle III zusammen mit den Versuchen  
11 bis 13 hervor. Auch hierbei gelangt man wiederum zu  
praktisch den gleichen Ergebnissen wie bei den Versuchen  
15 3 bis 6, was zeigt, daß das Propan die Oxidation von  
Propylen nicht beeinträchtigt und selbst nicht oxidiert  
wird.

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß sich Propylen in Anwe-  
20 senheit von Wasserstoff und Propan oxidieren läßt, nämlich  
in Gegenwart der zwei hauptsächlichen Komponenten bei  
der Dehydrierung von Propan zu Propylen. Daraus kann der  
Schluß gezogen werden, daß eine Integrierung der Dehy-  
drierungs- und Oxidationsreaktionen möglich ist.  
25

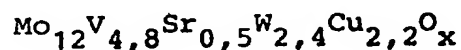
#### Beispiel 5

#### 30 Oxidation von Acrolein in Anwesenheit von Wasserstoff und Propan

Zur Belegung der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure  
und des Einflusses einer Zugabe von Wasserstoff und Propan  
zum Beschickungsgas werden Versuche durchgeführt, die  
35 denen des Beispiels 1 entsprechen.

- 1 Unter Anwendung des in Beispiel 1 von US-PS 3 954 855 beschriebenen Verfahrens wird ein entsprechender Katalysator hergestellt. Dieser Katalysator ist wie folgt zusammengesetzt:

5



- 73 cm<sup>3</sup> dieses Katalysators in Form 4,7 mm großer Pellets gibt man in einen Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 12,7 mm. Der Reaktor ist von einem thermostatisierten Bad umgeben, das für eine gleichmäßige vorbestimmte Temperatur sorgt. Der Reaktor wird mit einem Beschickungs-  
 10 gas aus 6 bis 8 Volumenprozent Acrolein, 51 Volumenprozent Luft und 45 Volumenprozent Wasserdampf beschickt. Die  
 15 Raumgeschwindigkeit beträgt 3000 h<sup>-1</sup>, und der mittlere Reaktordruck liegt leicht über dem Atmosphärendruck. Die dabei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle IV hervor.

20

Tabelle IV

Versuch	Zeit h	Temperatur °C	Prozentuale Umwandlung von Acrolein	Prozentuale Selektivität zu Acrylsäure
25	14	126	254	92,8
	15	126	251	84,5
30	16	41	252	86,8
	17	36	251	80,7

35

1 Wie bei Beispiel 1 gibt man zuerst 4 Volumenprozent  
Wasserstoff zu und ersetzt den Wasserstoff dann durch  
Propan. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der  
obigen Tabelle IV in Form des Versuchs 16 ( $H_2$ ) und des  
5 Versuchs 17 (Propan) hervor. Es besteht zwar ein gewisser  
Unterschied in der Umwandlung von Acrolein, doch machen  
die Versuche 14 und 15 deutlich, daß die Umwandlung sehr  
temperaturempfindlich ist, und die Unterschiede zwischen  
den Versuchen 15, 16 und 17 sind nicht als signifikant  
10 anzusehen. Die Selektivität zu Acrylsäure ist praktisch  
gleich.

Die Figur 2 ist ein vereinfachtes Fließschema und zeigt  
eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung mit einem  
15 vollständigen Verfahren, bei welchem Isobutan praktisch  
zu Methacrolein umgewandelt wird. Frische Isobutan-  
beschickung 20 wird im Wärmeaustauscher 22 verdampft und  
mit Rückführstrom 24 vereinigt, der hohe Mengen an Isobutan  
und Isobutylen enthält. Der vereinigte Strom 26 wird dann  
20 im Wärmeaustauscher 28 auf eine solche Temperatur erhitzt,  
daß sich nach seiner Vereinigung mit der erforderlichen  
Menge an Wasserdampf 30 eine Temperatur ergibt, die für  
die Dehydrierung von Isobutan zu Isobutylen geeignet ist.  
Die Menge an verwendetem Wasserdampf muß auch für die  
25 anschließende Oxidation des Isobutylens zu Methacrolein  
geeignet sein. Der Wasserdampf wird, wie ersichtlich, als  
frische Dampfbeschickung zugeführt. Wenn man dies tut,  
dann wird das bei den Reaktionen gebildete Wasser schließ-  
lich vom Boden des Methacroleinabstreifers 46 aus dem  
30 System entfernt. Da bei dem Verfahren reines Wasser gebil-  
det wird, kann man dieses Wasser zur Bildung des für das  
Verfahren benötigten Wasserdampfes verwenden. In beiden  
Fällen führt man einen Beschickungsstrom, der Isobutan  
und Wasserdampf in Molverhältnissen zwischen 1:1 und 1:10,  
35 vorzugsweise zwischen 1:2 und 1:5, enthält, bei Tempera-  
turen zwischen etwa 400 und 700°C, vorzugsweise etwa  
650°C, und Manometerdrücken zwischen etwa 2 und 10 bar, vor-  
zugsweise etwa 3 bar, in den Reaktor 32 ein, in welchem



- 1 etwa 40 bis 50 % des Isobutans unter einer Selektivität  
von 90 % oder darüber zu Isobutylen umgewandelt werden.

- Für dieses Verfahren lassen sich die verschiedensten  
5 bekannten Katalysatoren verwenden, und die Bedingungen  
der Durchführung dieser Umsetzung sind abhängig vom  
jeweils gewählten Katalysator. Besonders geeignet ist für  
dieses Verfahren ein Katalysator auf Basis von Platin,  
wie er für diesen Zweck aus US-PS 4 005 985 hervorgeht.  
10 Platin und Zinn auf einem Träger aus Zinkaluminat ergeben  
zwar eine gute Leistung, doch lassen sich auch andere  
Katalysatoren verwenden, zu denen Platin und Rhenium  
oder Indium auf Zinkaluminat als Träger gehören. Für die  
Dehydrierung von Isobutan zu Isobutylen können auch  
15 andere Edelmetalle aus der Gruppe VIII des Periodensystems  
der Elemente allein oder in Kombination auf verschiedenen  
Trägern bekannter Art eingesetzt werden.

- Zu anderen möglichen Trägern gehören Aluminiumoxid,  
20 sonstige Erdalkalimetallaluminate und seltene Erdmetall-  
aluminate unter Einschluß von Lanthan. Es können auch  
Promotoren verwendet werden, wie Zinn, Blei, Antimon  
und Thallium. Ferner lassen sich auch Grundmetallkataly-  
satoren, nämlich Katalysatoren auf Basis unedler Metalle  
25 verwenden, wie die aus US-PS 3 479 416 und US-PS 3 784 483  
hervorgehenden Katalysatoren auf Basis von Chrom-,  
Zirkon-, Titan-, Magnesium- und Vanadiumoxiden, oder die  
aus US-PS 4 176 140 und US-PS 4 144 277 hervorgehenden  
Katalysatoren auf Basis von Zinktitanat. Die Erfindung  
30 ist nicht auf den Einsatz spezieller Katalysatorformu-  
lierungen beschränkt.

- Bei der vorliegenden Verfahrensart kommt es selbstver-  
stündlich zu einer raschen Deaktivierung des Katalysators,  
35 so daß dieses Verfahren am besten unter Verwendung von  
Mehrfachreaktoren durchgeführt wird, damit eine häufige  
Regenerierung möglich ist. Die Einzelheiten solcher  
Arbeitsweisen bilden jedoch nicht Teil der Erfindung. Die

1 Dehydrierungsreaktion verläuft endotherm, so daß die  
Temperatur des den Reaktor 32 verlassenden Produktstroms  
größenordnungsmäßig um 100 bis 200°C niedriger ist als  
die am Reaktoreinlaß herrschende Temperatur. Dies wird  
5 beeinflusst von der Menge an verwendetem Wasserdampf, dem  
Zustand des Katalysators und der Strenge der gewählten  
Reaktionsbedingungen.

Der aus dem Dehydrierungsreaktor kommende Produktstrom  
10 wird im Wärmeaustauscher 34 auf eine zur Einspeisung in  
den Oxidationsreaktor 38 geeignete Temperatur abgekühlt  
und mit einem Sauerstoffstrom 36 vereinigt, wodurch sich  
eine geeignete Beschickung für die Oxidation von Iso-  
butylen zu Methacrolein ergibt. Die Verwendung von prak-  
15 tisch reinem Sauerstoff wird bevorzugt, obwohl auch mit  
weniger reinem Sauerstoff gearbeitet werden kann, wenn  
durch geeignete Mittel dafür gesorgt ist, daß die zusätz-  
lichen inerten Gase, die gewöhnlich vorhanden sind, abge-  
zweigt werden. Die Umsetzung wird unter üblichen Bedin-  
20 gungen durchgeführt, nämlich bei Temperaturen im Bereich  
von etwa 300 bis 400°C, Manometerdrücken von etwa 1 bis 8 bar  
und Raumgeschwindigkeiten in der Größenordnung von  
2000 bis 3000 h<sup>-1</sup>. Es wird ein geeigneter Oxidationskataly-  
sator verwendet, und zwar normalerweise ein Gemisch aus  
25 Grundmetalloxiden, insbesondere solchen auf Basis von  
Molybdän, und vor allem ein Katalysator, der die Elemente  
Molybdän, Wismuth, Kobalt, Eisen, Nickel, Thallium,  
Antimon und ein oder mehrere Alkalimetalle enthält.  
Gewöhnlich wird mit einem Rohrreaktor gearbeitet, bei  
30 welchem sich der pelletisierte Katalysator im Inneren  
von Rohren befindet, die zur Abführung der Reaktionswärme  
von einer Wärmeübertragungsflüssigkeit umgeben sind. Nor-  
malerweise werden 60 bis 95 % des dem Reaktor zugeführten  
Isobutylens zu Methacrolein umgewandelt, wobei auch  
35 geringe Mengen an Methacrylsäure und Essigsäure sowie  
weniger signifikante Mengen an leichteren und schwereren  
Nebenprodukten gebildet werden. Eine bestimmte Menge des  
Isobutylens wird zu Kohlenoxiden und Wasser verbrannt.

- 1 Wird der Reaktor so betrieben, daß praktisch das gesamte Isobutylene oxidiert wird, dann kann man den Reaktorabstrom auch direkt in eine zweite Oxidationsstufe einführen, um hierdurch Methacrolein zu Methacrylsäure weiter zu  
5 oxidieren.

Das erhaltene Gasgemisch kann abgekühlt und zu einem Absorptionsturm 42 geführt werden, in welchem Methacrolein in einem Strom aus rezirkulierendem Wasser 44 bei Temperaturen im Bereich von etwa 15 bis 20°C absorbiert wird.  
10 Es wird praktisch das gesamte Methacrolein in einer Lösung gewonnen, die bis zu etwa 2 Molprozent Methacrolein enthält. Diese Lösung kann bis zum weiteren Gebrauch aufbewahrt werden oder direkt in einen Methacrolein-  
15 abstreifer 46 geführt werden, in welchem Methacrolein bei niedrigerem Druck und unter Anwendung von Wärme vom Wasser abgestreift und als seitlicher Dampfstrom abgezogen wird. Das abgestreifte Wasser 44 wird in den Kopf des Methacroleinabsorbers 42 eingeführt und so weiter  
20 verwendet. Das beim Verfahren gebildete Wasser 49 wird entweder der Kanalisation zugeführt oder als Wasserdampf in die Stufe der Dehydrierung rückgeführt. Die den Kopf des Methacroleinabsorbers 42 verlassenden leichten Gase enthalten große Mengen an Isobutylene und Isobutan zusammen  
25 mit geringeren Mengen an Kohlenoxiden, Wasserstoff, Sauerstoff und leichten Verunreinigungen. Diese Gase werden im Verdichter 48 komprimiert, wenn man sie als Rückführstrom zur weiteren Umwandlung der darin enthaltenen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe zu Methacrolein rückleiten möchte.  
30 Der Strom kann ganz oder teilweise zur Entfernung von Kohlendioxid gewaschen werden, wie dies durch den Wäscher 50 nur schematisch angedeutet ist, da es sich hierbei um dem Fachmann geläufige Maßnahmen handelt. Für ein solches Waschen verwendet man beispielsweise ein Amin  
35 oder heißes Carbonat. Zur Verhinderung einer Ansammlung leichter Verunreinigungen, wie Methan, Ethan, Ethylen, Propan und Propylen, kann man vom Rückleitstrom 51 in der angegebenen Weise einen Zweigstrom 15 abführen.

- 1 Das Gas enthält immer noch ziemliche Mengen an bei der Dehydrierung von Isobutan gebildetem Wasserstoff und an dem Oxidationsreaktor zugeführtem überschüssigem Sauerstoff. Beide Bestandteile müssen entfernt werden. Nach
- 5 einer Ausführungsform der Erfindung wird die Sauerstoffmenge, die dem Reaktor 38 zugeführt wird, so eingestellt, daß im Abstrom nicht mehr Sauerstoff zurückbleibt als mit dem bei der Dehydrierungsreaktion gebildeten Wasserstoff umgesetzt werden kann. Eine solche Oxidation wird
- 10 im Oxidationsreaktor 52 unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt, durch den sich Wasserstoff unter verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ohne wesentliche Beeinträchtigung der C<sub>4</sub>-Komponenten oxidieren läßt, wie dies oben im Beispiel 2 gezeigt worden ist.
- 15 Für diesen Zweck lassen sich verschiedene Oxidationskatalysatoren verwenden, wie beispielsweise Edelmetalle oder Grundmetalle. Platin oder Palladium auf Aluminiumoxid haben sich als besonders brauchbar erwiesen, da die
- 20 Reaktion mit ihnen nahe Umgebungstemperatur gestartet werden kann. Es kann jedoch jede geeignete Temperatur bis zu etwa 400°C angewandt werden. Wahlweise kann man auch einen Katalysator aus Platin und Zeolith als Träger verwenden, der so ausgelegt ist, daß die C<sub>4</sub>-Kohlenwasser-
- 25 stoffe nicht beeinträchtigt werden. Solche Katalysatoren eignen sich für eine vollständige Oxidation von Wasserstoff zu Wasser ohne Oxidation der C<sub>4</sub>-Komponenten. Der Rückführstrom wird daher über den jeweiligen selektiven Oxidationskatalysator 52 geführt, um so sowohl Wasser-
- 30 stoff als auch Sauerstoff abzutrennen, worauf man ihn zur weiteren Behandlung in den Dehydrierungsreaktor 32 einführt.
- 35 Die praktische Durchführung des aus dem Fließschema von Figur 2 hervorgehenden Verfahrens wird durch das folgende Beispiel erläutert.

1 Beispiel 6

100 Mol/h eines Beschickungsstroms, der 95 % Isobutan, 3 % n-Butan, 1,5 % Pentane und 0,5 % Propan enthält, werden verdampft und in den Dehydrierungsreaktor eingespeist, und zwar zusammen mit 378,3 Mol/h eines Rückführgasstroms, der 30 % Isobutan und 37 % Isobutylene, 16 % Wasser und praktisch weder Sauerstoff noch Wasserstoff enthält. Die vereinigten Ströme 26 werden im Wärmeaustauscher 28 auf etwa 750°C erhitzt und mit 323 Mol/h Wasserdampf 30 vermischt, der von einem rückgeführten und verdampften Strom 49 vom Methacroleinabstreifer 46 stammen kann. Der vereinigte Strom wird mit einer Temperatur von etwa 650°C in den Dehydrierungsreaktor 32 geführt, in welchem etwa 45 % des in der Beschickung vorhandenen Isobutans zu Isobutylene umgewandelt werden. Der den Reaktor mit einer Temperatur von etwa 520°C verlassende Produktstrom wird im Wärmeaustauscher 34 auf etwa 130°C abgekühlt und dann mit 171 Mol/h Sauerstoff 36 vermischt, bevor er in den Oxidationsreaktor 38 eingeführt wird, in welchem etwa 82 % des Isobutylens zu Methacrolein umgewandelt werden. Die den Reaktor 38 unter einer Temperatur von etwa 342°C und einem Manometerdruck von etwa 1,4 bar verlassenden Abgase werden im Wärmeaustauscher 40 auf etwa 150°C abgekühlt und in den Absorber 42 geführt, in welchem das Methacrolein durch eine solche Menge eines rezirkulierenden Wasserstroms gewonnen wird, daß eine wässrige Lösung mit einem Methacroleingehalt von etwa 1 bis 2 Molprozent gebildet wird. Diese Lösung wird dann in einem mit einem Rückkocher versehenen Abstreifer 46 unter Bildung eines dampfförmigen Seitenstromprodukts abgestreift, das 69,7 Mol/h Methacrolein, 6 Mol/h Methacrylsäure und 9,4 Mol/h verschiedener Nebenprodukte enthält, wie Aceton, Acrolein und Wasser. Das den Kopf des Absorbers 42 verlassende rohe Rückführgas 43 wird im Verdichter 48 so komprimiert, daß es sich mit der frischen Beschickung für den Dehydrierungsreaktor 32 vereinigen kann (Manometerdruck etwa 3,9 bar). Die Menge von



1 429 Mol/h Dampf enthält etwa 23,8 % Wasserstoff, 11,9 %  
Sauerstoff, 21,9 % Isobutan und 17,2 % Isobutylen. Das  
Gas enthält ferner auch Kohlenoxide, die man bis zu einem  
5 gewünschten Ausmaß ansammeln läßt und dann durch Aus-  
waschen der jeweiligen Nettoproduktion an Kohlendioxid  
je Durchlauf durch den Wäscher 50 auf dieser Höhe hält.  
Das Gas wird dann durch den selektiven Oxidationsreaktor  
52 geführt, in welchem praktisch die Gesamtmenge an Wasser-  
stoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser vereinigt  
10 wird. Dieser Oxidationsreaktor 52 wird mit einem Gas-  
strom von etwa 25°C gespeist, der den Reaktor infolge der  
bei der Verbrennung auftretenden Wärmetönung mit einer  
Temperatur von etwa 175°C verläßt. Das Gas wird dann als  
Rückführstrom 24 mit der frisch verdampften Isobutanbe-  
15 schickung 20 vereinigt, wodurch der Kreislauf geschlossen  
ist.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfah-  
rens geht aus Figur 3 hervor. Darin sind die Dehydrierung  
20 von Isobutan zu Isobutylen im Reaktor 32, die anschließen-  
de Oxidation von Isobutylen zu Methacrolein im Reaktor  
38 und die nachfolgende Gewinnung von Methacrolein gleich  
wie beim Fließschema von Figur 2. Bei dieser Ausführungs-  
form werden alle Gase abgezweigt, wobei lediglich nicht-  
25 umgesetztes Isobutan und Isobutylen für eine weitere Her-  
stellung von Methacrolein rückgeführt werden. Dies läßt  
sich erreichen durch Absorption der  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe  
in geeigneten flüssigen Lösungsmitteln, wie Paraffinkohlen-  
wasserstoffen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder  
30 auf festen Materialien, wie Molekularsieben. Beim Ver-  
fahren der Figur 3 wird ein flüssiges Lösungsmittel ver-  
wendet, das so ausgewählt ist, daß sich Isobutan und  
Isobutylen ausreichend von den anderen gasförmigen  
Bestandteilen abtrennen und gewinnen lassen. Ein hierzu  
35 besonders geeignetes Lösungsmittel ist ein Paraffinöl,  
das  $C_8$ - $C_{10}$ -Kohlenwasserstoffe enthält. Das Rückführgas,  
das Kohlenoxide, Wasserstoff, Sauerstoff und leichte  
Kohlenwasserstoffnebenprodukte enthält, wird in einen

- 1 Absorptionsturm 54 geführt, in welchem Isobutan, Isobutylen und schwerere Materialien durch einen Flüssigkeitsstrom 56 absorbiert werden, wobei die leichten Gase in der Dampfphase zurückbleiben und vom Kopf der Kolonne als Abfallprodukt 58 abgezogen werden, das dann nach eventueller Gewinnung der brauchbaren Komponenten verworfen wird. Die vom Boden der Kolonne 54 abgezogene und an  $C_4$  reiche Flüssigkeit 60 wird in die Abstreifkolonne 62 geführt, in der die  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe abgestreift werden. Die an  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen verarmte Flüssigkeit wird vom Boden der Kolonne 62 abgezogen, im Wärmeaustauscher 64 abgekühlt und als Strom 56 zur erneuten Verwendung in den Absorber 54 rückgeführt. Verdampfendes Isobutan und Isobutylen werden als Rückführstrom 24 in den Dehydrierungsreaktor 32 eingespeist. Von dem an  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen verarmten Lösungsmittel kann ein Zweigstrom entnommen und in üblicher nichtgezeigter Weise unter Abtrennung hochsiedender Materialien destilliert werden.
- 20 Die praktische Durchführung der im Fließschema von Figur 3. gezeigten Arbeitsweise geht aus dem folgenden Beispiel hervor.

25 Beispiel 7

- 100 Mol/h eines Beschickungsstroms, der 95 % Isobutan enthält, werden verdampft und als Strom 26 in den Dehydrierungsreaktor 32 eingespeist, und zwar zusammen mit 146 Mol/h eines Rückführstroms 24, der 62 % Isobutan und 38 % Isobutylen enthält. Die vereinigten Ströme werden erhitzt und mit 461 Mol/h Wasserdampf 30 vermischt, bei dem es sich entweder um einen frischen Wasserdampf oder um einen durch Rückführung aus dem Methacroleinabstreifer 46 und Verdampfen erhaltenen Wasserdampf handelt. Der vereinigte Strom 29 wird mit einer Temperatur von etwa 650°C in den Dehydrierungsreaktor 32 eingeführt, in welchem etwa 45 % des eingespeisten Isobutans zu Iso-

- 1 butylen umgewandelt werden. Der den Reaktor mit einer  
Temperatur von etwa 520°C verlassende Produktstrom wird  
im Wärmeaustauscher 34 auf etwa 130°C abgekühlt und mit  
141 Mol/h eines Sauerstoffstroms 36 vermischt, bevor man  
5 ihn in den Oxidationsreaktor 38 einführt, in welchem etwa  
82 % des vorhandenen Isobutylens zu Methacrolein umge-  
wandelt werden. Der den Reaktor 38 mit einer Temperatur  
von etwa 342°C und einem Manometerdruck von etwa 1,4 bar ver-  
lassende Gasstrom wird im Wärmeaustauscher 40 auf etwa  
10 150°C abgekühlt und dann zum Absorber 42 geführt, in  
welchem Methacrolein durch einen in solchem Ausmaß rezir-  
kulierenden Wasserstrom 44 gewonnen wird, daß sich eine  
etwa 1 bis 2 Molprozent Methacrolein enthaltende wässrige  
Lösung 45 ergibt. Die Lösung wird dann in einem mit einem  
15 Rückkocher versehenen Abstreifer 46 unter Bildung eines  
dampfförmigen Seitenstromprodukts abgestreift, das 69,7  
Mol/h Methacrolein, 6 Mol/h Methacrylsäure und verschie-  
dene Nebenprodukte unter Einschluß von Essigsäure, Acrolein  
und Aceton enthält. Das rohe Kreislaufgas 43, welches vom  
20 Kopf des Absorbers 42 austritt, wird im Verdichter 48 so  
komprimiert, daß sich dieses Gas mit der frischen Be-  
schickung für den Dehydrierungsreaktor 32 (Manometerdruck etwa  
3,9 bar) vereinigen kann. Die 302 Mol/h Dampf enthalten  
etwa 28 % Wasserstoff, 7 % Sauerstoff, 30 % Isobutan,  
25 19 % Isobutylen und 11 % Kohlenoxide. Das Gas wird durch  
den Absorptionsturm 54 geführt, in welchem praktisch das  
gesamte Isobutan und Isobutylen durch einen Strom 56 aus-  
gewaschen werden, der 150 Mol/h eines C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Lösungs-  
mittels enthält. Der an C<sub>3</sub> reiche Flüssigkeitsstrom 60  
30 wird zur Abstreifkolonne 62 geführt, in der die C<sub>4</sub>-Kohlen-  
wasserstoffe abgestreift und dann als Rückführstrom 24  
wieder in den Dehydrierungsreaktor 32 eingeführt werden,  
wodurch der Kreislauf geschlossen ist.
- 35 Wie bei der oben beschriebenen Stufe der selektiven  
Oxidation kann die Absorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe  
mit einem Lösungsmittel so angepaßt sein, daß sich nur  
eine Teilauftrennung des Abstroms aus der Stufe der

1 Dehydrierung ergibt, so daß lediglich Isobutylene und  
nichtumgesetztes Isobutan in den Oxidationsreaktor ein-  
geführt werden. Wie zuvor, so ergeben sich auch hier  
einige Vorteile, jedoch unter zusätzlichen Kosten, und  
5 es verbleibt immer noch die Notwendigkeit zur Abtrennung  
von Sauerstoff und Kohlenoxiden vom gasförmigen Abstrom.

Die oben im Zusammenhang mit Verfahren, bei denen Isobutan  
zu Methacrolein umgewandelt werden kann, gemachten Aus-  
führungen lassen sich auch allgemein auf ein analoges  
10 Verfahren anwenden, bei welchem Propan zu Acrolein umge-  
wandelt wird. Hierzu können praktisch die gleichen Maß-  
nahmen angewandt werden, wobei natürlich die Arbeitsbe-  
dingungen und Anlagen so abgewandelt werden müssen, daß  
15 sich die besten Ergebnisse einstellen, ohne jedoch von  
dem breiten Konzept der Erfindung abzuweichen.

Bei den gewöhnlichen technischen Verfahren wird im allge-  
meinen Acrylsäure gebildet und nicht Acrolein. Die vor-  
20 liegende Erfindung läßt sich nun auch auf die Herstellung  
von Acrylsäure anwenden, wie dies schematisch aus dem  
Blockdiagramm von Figur 4 hervorgeht.

Dieses Verfahren steht im Gegensatz zu den Verfahren des  
25 Standes der Technik, da sich hiernach der bei der Dehy-  
drierungsreaktion 10 anfallende Produktstrom zur Umwand-  
lung von Propylen zu Acrolein direkt in die Oxidations-  
reaktion 12 einspeisen läßt. Der mit dem Stand der Technik  
vertraute Fachmann würde dagegen Propylen zuerst vom  
30 bei der Dehydrierungsstufe 10 anfallenden Produktstrom  
abtrennen, bevor er dieses in die Oxidationsstufe 12  
einführt. Bei der Dehydrierung von Propan werden ziem-  
liche Mengen an Wasserstoff zusammen mit geringen Mengen  
niedermolekularer Kohlenwasserstoffe gebildet, so daß  
35 Propylen in Anwesenheit wesentlicher Mengen an Wasserstoff,  
Propan und Nebenprodukten oxidiert werden müßte, ohne daß  
es dabei zu einer signifikanten Beeinträchtigung der  
Oxidation von Propylen zu Acrolein oder zu einer Oxida-

tion des Wasserstoffs kommen dürfte. Im Gegensatz dazu konnte nun durch die vorliegenden Beispiele gezeigt werden, daß sich Propylen in Anwesenheit von Wasserstoff, Propan und Nebenprodukten aus der Dehydrierungsstufe zu Acrolein oxidieren läßt, ohne daß hierdurch das Oxidationsverfahren beeinträchtigt wird.

Nach erfolgreicher Oxidation des Propylens zu Acrolein kann man den gesamten Produktstrom aus der ersten Oxidationsstufe 12 direkt in eine zweite Oxidationsstufe 14 einführen, in der Acrolein zu Acrylsäure oxidiert wird. Im Anschluß daran unterzieht man den Produktstrom aus der Oxidationsstufe 14 einer teilweisen Kondensation und Abtrennung 16. Als Produkt erhält man gereinigte Acrylsäure, während die niedrigsiedenden Bestandteile einer Abtrennung 18 unterzogen werden. Die Abfallgase und schweren Nebenprodukte werden verworfen, während man das nichtumgesetzte Propan wieder den Stufen 10 und 14 zuführt.

Der bei der ersten Oxidationsstufe 12 anfallende Produktstrom kann unter Gewinnung von Acrolein aufgetrennt werden, das dann zusammen mit Luft oder Sauerstoff in die zweite Oxidationsstufe 14 eingespeist wird. Eine solche Gewinnung läßt sich durch Absorption in geeigneten Flüssigkeiten erreichen, wie Wasser oder niederen Carbonsäuren. Das nichtumgesetzte Propan wird in der gezeigten Weise in die Dehydrierungsstufe 10 rückgeführt. Eventuell unverändert zurückbleibende signifikante Mengen an Acrolein lassen sich wahlweise abtrennen und in der angegebenen Weise wieder in die Oxidationsstufe 14 einspeisen.

-37-  
Leerseite

3313573

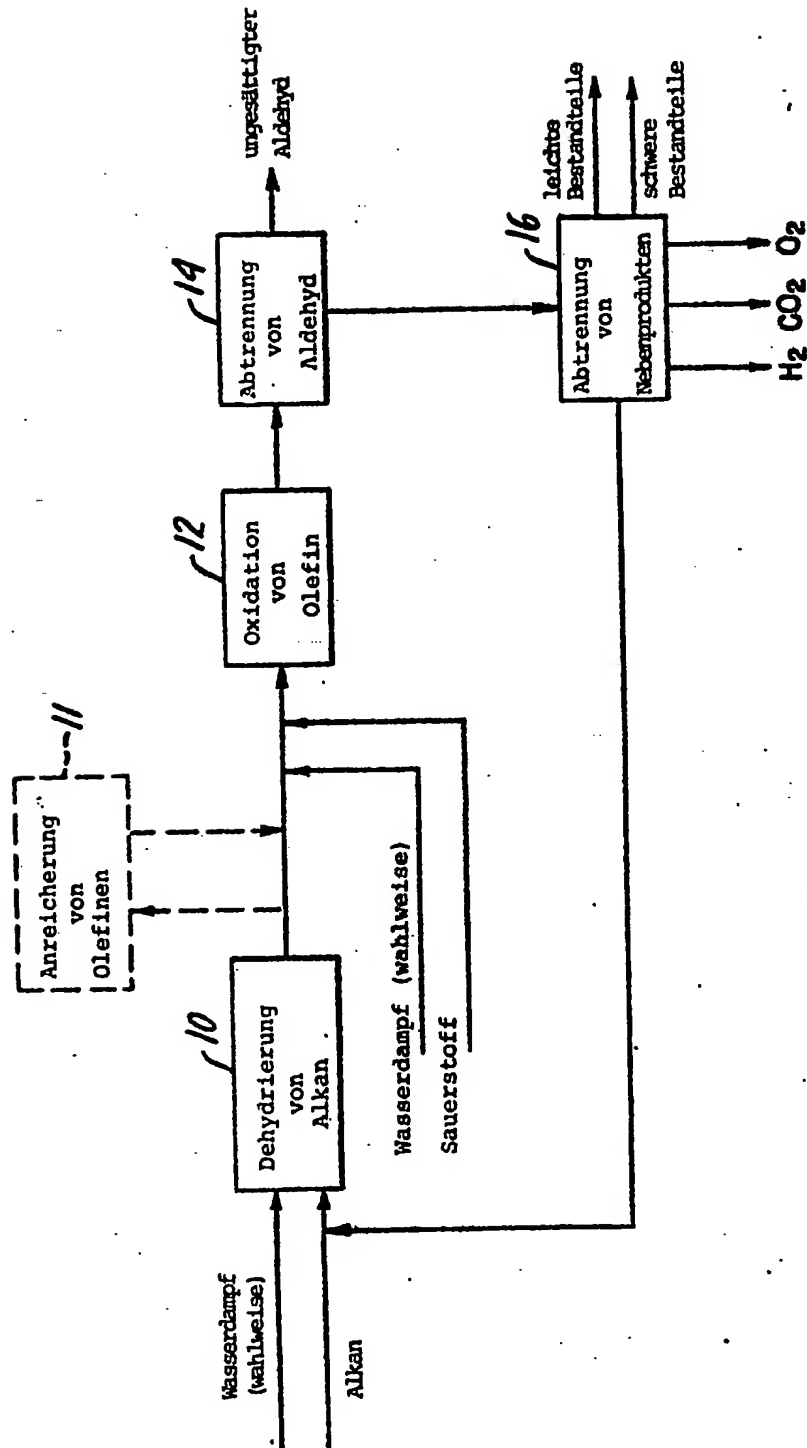


FIG. 1

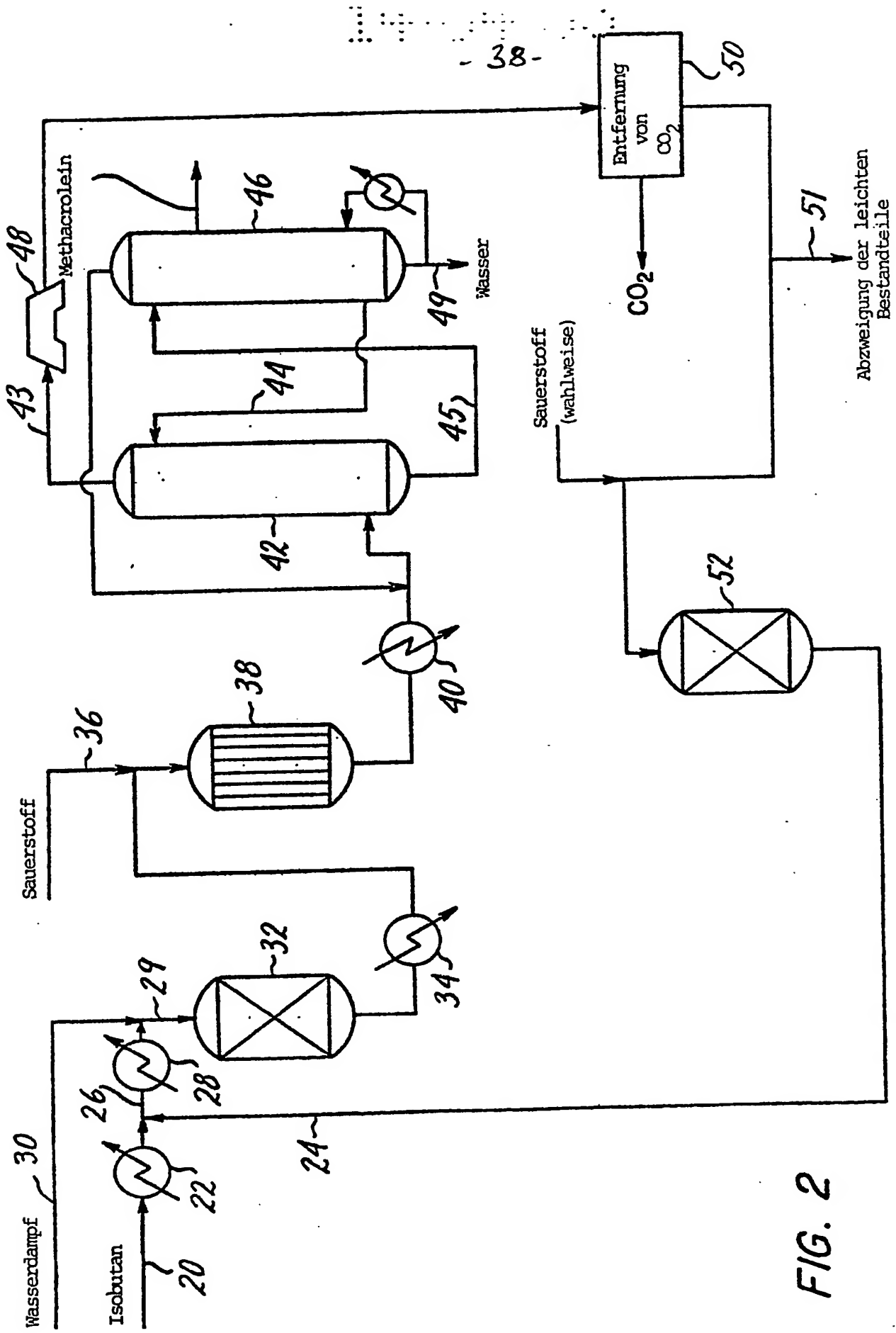
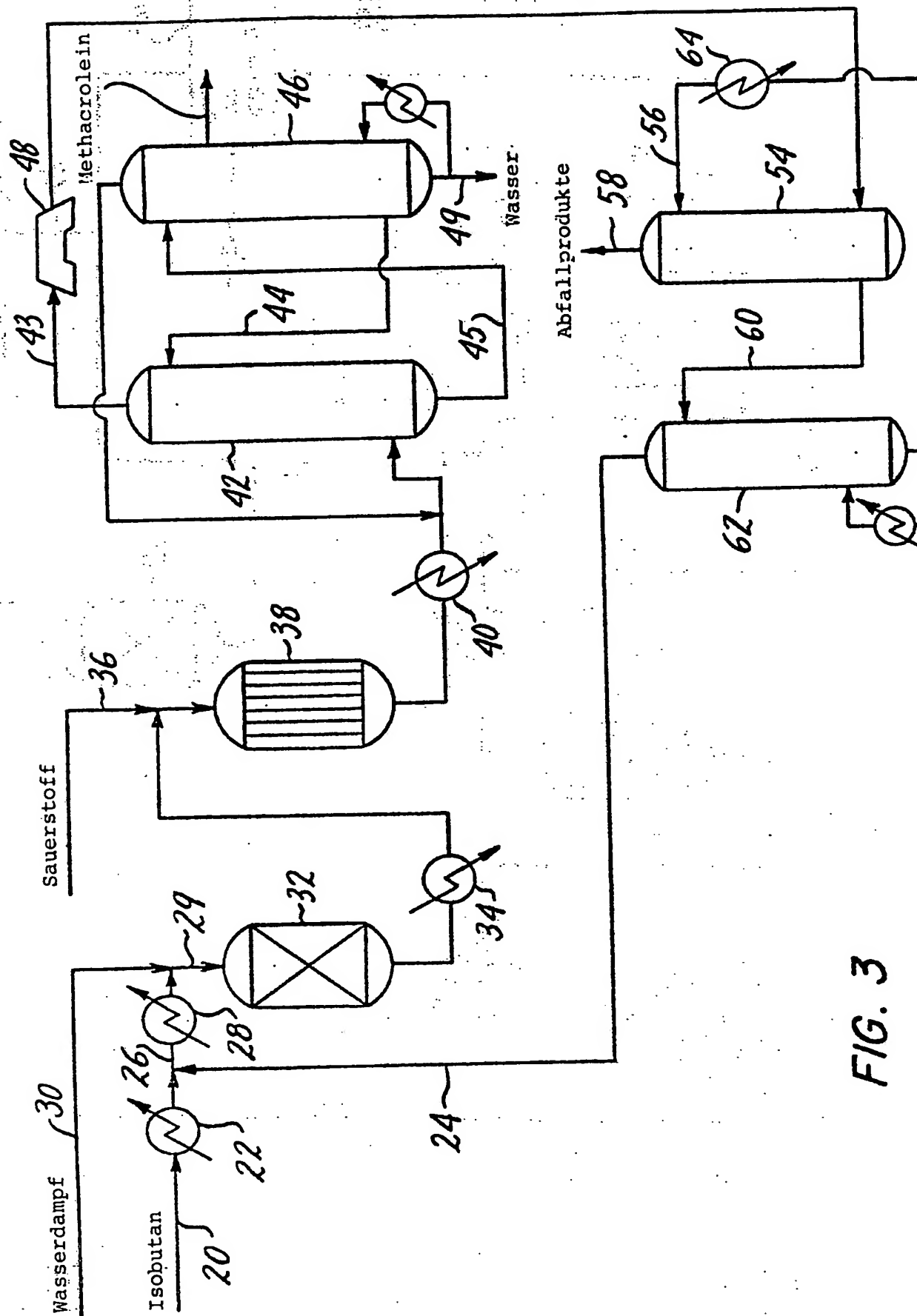
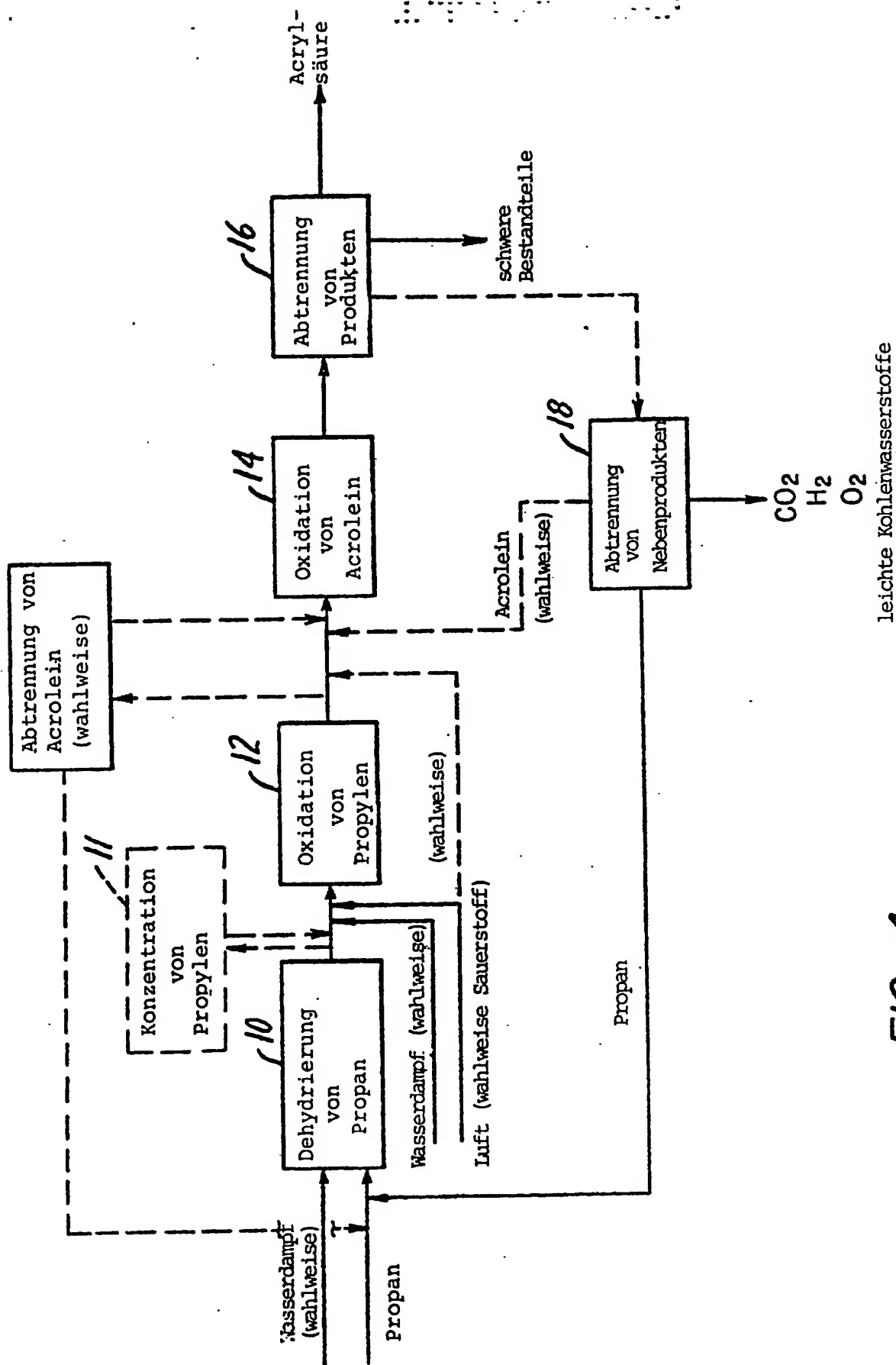


FIG. 2







leichte Kohlenwasserstoffe

FIG. 4